

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 131**

51 Int. Cl.:

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/40 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2019** **E 19382436 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023** **EP 3745505**

54 Título: **Ánodo de litio funcionalizado para baterías**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2024

73 Titular/es:

ACONDICIONAMIENTO TARRASENSE (50.0%)
C. de la Innovació 2
08225 Terrassa Barcelona, ES y
GELION TECHNOLOGIES PTY LTD (50.0%)

72 Inventor/es:

VALDIVIELSO, ANGEL MANUEL;
MARTINS DOS SANTOS, LUIS MIGUEL;
AUCHER, CHRISTOPHE;
ÇAVUS, GOKHAN;
GUTIERREZ TAUSTE, DAVID;
DESILANI, SEBASTIEN;
LAWES, STEPHEN DANIEL y
ULISSI, ULDERICO

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 973 131 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ánodo de litio funcionalizado para baterías

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de baterías y en particular a un ánodo de litio para baterías Li-S, Li-ion o Li-O₂.

10 Antecedentes de la invención y la técnica

Las baterías son dispositivos para almacenar energía y se hacen mayores exigencias con respecto a su rendimiento. Hay diferentes tipos de baterías, por ejemplo, Ni-Cd, Ni-Zn, Ag-Zn, Li-ion, Li-Os, Litio-Hierro-Fosfato, Li-S.

15 En particular, las baterías Li-S han recibido particular atención debido a su costo relativamente bajo y alta capacidad específica teórica (1675 mA.h/g) y densidad energética teórica (2500 W.h/kg).

Una batería Li-S generalmente incluye un cátodo, separador, electrolito, ánodo y colector de corriente.

20 El cátodo normalmente contiene azufre, un material basado en carbono y un aglutinante. El ánodo es metal litio y normalmente se separa del cátodo mediante un separador y un electrolito basado en solvente orgánico.

En la revisión de Fotouhi y otros, Lithium-Sulfur Battery Technology Readiness and Applications-A Review, Energies, 2017, 10, 1937, se resume el principio de funcionamiento de baterías Li-S: durante la operación (descarga), el azufre sólido del cátodo se disuelve en el electrolito, formando S₈(l). El S₈ líquido se reduce entonces, electroquímicamente, en el cátodo para formar productos intermedios, las denominadas especies de polisulfuro de litio (PS) (Li₂S_x) con la consiguiente oxidación de metal Li a iones Li⁺ en el ánodo. Las especies de polisulfuros (Li₂S_x, 2 < x ≤ 8) son solubles en el electrolito líquido y difunden desde el cátodo hacia el lado del electrolito/separador. Cuando procede la descarga, la longitud de la cadena de polisulfuro se reduce, lo cual a su vez afecta la viscosidad, movilidad y solubilidad de los compuestos Li₂S_x. Al final de la descarga, el S₈ se reduce completamente a Li₂S y el ánodo está completamente despojado de metal Li.

En la revisión sobre el estado del arte de las baterías Li-S, Zhang y otros, Advances in lithium-sulfur batteries, Mat. Sci. Eng. R, 2017, 121, 1-29, describe que los problemas del metal litio son conocidos: fuerte reactividad, formación de dendritas, preocupaciones de seguridad, por lo que recientes intentos se han hecho para reemplazar el Li por otro ánodo, elegido entre los ánodos ya utilizados en baterías Li-ion, por ejemplo, ánodos basados en silicio.

Kang y otros, A review of recent developments in rechargeable lithium-sulfur batteries, Nanoscale, 2016, 8, 16541-16588, es una revisión sobre baterías Li-S recargables, la cual cubre desarrollos sobre ánodos. Se describe que el ánodo es un constituyente vital de las baterías Li-S, y si el ánodo es inestable, el ciclo de vida de la batería se afectará negativamente con una rápida pérdida de la capacidad. Se describe que es necesario considerar algunos métodos útiles para proteger el ánodo de litio en baterías Li-S: una capa protectora para ánodos (por ejemplo, multicapa de grafeno, interfase de electrolito sólido (SEI)), compuestos (por ejemplo, compuesto ternario Si-C-Li), ánodos prelitados (por ejemplo, Si prelitado, grafeno con Li depositado en los poros) o materiales con iones de Li integrados como ánodos (por ejemplo, carbono, basado en Si, basado en Sn).

Cheng y otros, Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review, Chem. Rev., 2017, 117, 10403-10473, describe varios enfoques para proteger ánodos de Li: formación artificial de una interfase de electrolito sólido (pretratamiento electroquímico, pretratamiento químico, pretratamiento físico), matriz litiofílica y matriz conductora.

Luo y otros, A dual-functional polymer coating on a lithium anode for suppressing dendrite growth and polysulfide shuttling in Li-S batteries, Chem. Comm., 2017, 53, 963-966, describe un ánodo de litio recubierto con una mezcla polimérica compuesta de Nation® y difluoruro de polivinilideno (PVDF), la cual exhibió velocidad de rendimiento y ciclabilidad sustancialmente mejoradas, así como también una eficiencia coulombica mejorada para baterías prototipo Li-S con un cátodo de alto contenido de S.

Manthiram y otros, Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries, Chem. Rev., 2014, 114, 11751-11787, describe que el ánodo es una parte esencial del sistema de batería Li-S porque su estabilidad determina el ciclo de vida a largo plazo de las baterías Li-S. Se describe además que la fiabilidad del ánodo de metal litio depende significativamente de la estabilidad de su capa de pasivación, la cual podría mejorarse cambiando los solventes electrolíticos e introduciendo aditivos. Como alternativas se describen ánodos basados en silicio y carbono que contienen litio.

Ma y otros, Enhanced cycle performance of a Li-S battery based on a protected lithium anode, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 19355-19359, describe una capa de polímero conductor preparada sobre la superficie de un ánodo de litio como capa protectora para una batería Li-S. Esta no solo puede inhibir efectivamente la reacción de corrosión entre el ánodo de litio y los polisulfuros de litio, sino también suprime el crecimiento de dendritas de Li. El polímero se prepara

a partir de PEDOT y PEG (poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-poli(etilenglicol)). El recubrimiento protector se preparó mediante inmersión del metal litio en la solución polimérica.

La solicitud de patente internacional WO-A-2016/083271 describe un fluoropolímero sulfonado como recubrimiento de un electrodo de litio para baterías Li-S.

Song y otros, Ionomer-Liquid Electrolyte Hybrid Ionic Conductor for High Cycling Stability of Lithium Metal Electrodes, Sci. Rep., 2015, 5, 14458, describe una capa híbrida de ionómero/electrolito líquido altamente conductora laminada firmemente sobre un electrodo de metal Li que puede realizar una electrodeposición estable de Li a altas densidades de corriente de hasta 10 mA/cm² y permitir las operaciones a temperatura ambiente de las correspondientes baterías de metal Li con bajas polarizaciones. Se describe que la capa híbrida se fabrica mediante laminado de una capa de Nafion de unas pocas micras de grosor sobre un electrodo de metal Li seguido de remojado en un electrolito 1 M de LiPF₆ carbonato de etileno/carbonato de dietilo (1/1).

Kazyak y otros, Improved Cycle Life and Stability of Lithium Metal Anodes through Ultrathin Atomic Layer Deposition Surface Treatments, Chem. Mater., 2015, 27(18), 6457-6452, describe el tratamiento de electrodos de láminas de metal Li con capas de Al₂O₃ ultrafino para mejorar la vida útil y la resistencia a fallas de los ánodos de metal litio.

Wu y otros, A Trimethylsilyl Chloride Modified Li Anode for Enhanced Performance of Li-S Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 16386-16395, describe un método para modificar el ánodo de litio para celdas Li-S mediante exposición de láminas de Li a un solvente tetrahidrofurano, atmósfera de oxígeno y un líquido de cloruro de trimetilsililo en secuencia. El dato XPS confirma la formación de Li-O-SiMe₃, en lugar de Li-SiMe₃ sobre la superficie. Se describe que se puede lograr una capacidad de descarga más reversible y una mayor eficiencia coulombica.

Fan y otros, Advanced chemical strategies for lithium-sulfur batteries: A review, Green Energy Environ., 2018, 3, 2-19, describe que el rendimiento de las baterías Li-S aún está lejos de la predicción teórica debido al aislamiento inherente del azufre, el desplazamiento de polisulfuros solubles, el hinchamiento del cátodo y la formación de dendritas de litio. La revisión analiza principalmente los avances recientes en la absorción química para mejorar el rendimiento de las baterías Li-S mediante la introducción de grupos funcionales (oxígeno, nitrógeno y boro, etc.) y aditivos químicos (metal, polímeros, etc.) en las estructuras de carbono, y cómo estas inclusiones externas inmovilizan los polisulfuros disueltos.

Zhao y otros, A review on anode for lithium-sulfur batteries: Progress and Prospects, Chem. Eng. J., 2018, 347, 343-365, describe una revisión exhaustiva de varias estrategias para fortalecer la estabilidad del ánodo de la batería Li-S, que incluye modificación del electrolito y del colector de corriente, que emplea películas de protección artificial y búsqueda de ánodos alternativos para reemplazar el ánodo de litio. Se describen varias alternativas para protección del ánodo de litio: formación de una interfase de electrolito sólido mediante el uso de aditivos de electrolitos, películas SEI artificiales (por ejemplo, mediante recubrimiento directo, pulverización catódica con magnetrón, recubrimiento químico, injerto químico, deposición química de vapor), tecnología sándwich, tecnología compuesta (por ejemplo, C-Li, Si-Li, Si-C-Li, Sn-C-Li), usar ánodos que no sean de litio (por ejemplo, C, Si, aleación de metal).

Cheng y otros, Review-Li Metal Anode in Working Lithium-Sulfur Batteries, J. Electrochem. Soc., 2018, 165(1), A6058 - A6072, describe que las aplicaciones prácticas de las baterías de litio-azufre se enfrentan a varios obstáculos, que incluyen la baja utilización de azufre y pobre vida útil, las cuales se atribuyen parcialmente al desplazamiento de polisulfuros de litio y al crecimiento de dendritas de litio en las baterías de litio-azufre en funcionamiento. Se describe que se han propuesto algunas estrategias para proteger el ánodo de metal Li considerando el efecto de los polisulfuros de Li, tal como aditivos electrolitos, interfase de electrolito sólido artificial (SEI), electrolito de estado sólido y ánodo de litio compuesto estructurado. Se describe además que el recubrimiento de superficies es un método fácil y rentable para depositar una capa protectora sobre el ánodo de metal Li, la cual puede aplicarse convenientemente en las baterías prácticas Li-S, en donde los materiales de recubrimiento incluyen Al₂O₃, carbono, algunos polímeros y algunas aleaciones.

Así, a pesar de las diferentes propuestas disponibles en el estado de la técnica, todavía existe la necesidad para proporcionar nuevos ánodos de litio, los cuales sean efectivos en baterías Li-S.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es un proceso de preparación de un ánodo de litio funcionalizado para baterías.

Otro aspecto de la invención se refiere al ánodo que puede obtenerse mediante dicho proceso.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de ese ánodo en celdas tipo moneda.

Otro aspecto de la invención se refiere a una celda tipo moneda que comprende ese ánodo.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de esa celda tipo moneda en un dispositivo electrónico.

Descripción de los dibujos

Figura 1

5 En la Figura 1 se muestra el ensamble usado para probar el ánodo de litio funcionalizado de acuerdo con el proceso de la invención en comparación con un ánodo de litio no funcionalizado. El ensamble comprende los siguientes elementos: tapa de acero inoxidable, ánodo de metal litio, separador, cátodo carbono-azufre, empaque de acero inoxidable y tapa de acero inoxidable.

Figura 2

10 En la Figura 2 se representan los resultados de una prueba galvanostática llevada a cabo en el Ejemplo 10 con un ánodo de litio funcionalizado (Δ) de acuerdo con el Ejemplo 1, y con un ánodo de litio no funcionalizado (O). En ordenadas se representa la capacidad de descarga, expresada en mAh/g, y en abscisas el número de ciclos.

Figura 3

15 En la Figura 3 se representan los resultados de una prueba galvanostática llevada a cabo en el Ejemplo 10 con un ánodo de litio funcionalizado (Δ) según el Ejemplo 1, y con un ánodo de litio no funcionalizado (O). En ordenadas se representa la eficiencia coulombica (CE), expresada en %, y en abscisas el número de ciclos.

Descripción detallada de la invención

20 El objeto de la presente invención es un proceso para preparar un ánodo de litio funcionalizado para baterías, el cual comprende poner en contacto un sustrato de metal litio con una sal de diazonio aromático en un solvente seleccionado de tolueno, tetrahidrofurano, 3,4-dihidro-2H-pirano, 4-etilmorfolina y 1,4-dioxano, donde la funcionalización tiene lugar en la superficie del sustrato de metal litio.

25 Los inventores de la presente invención han desarrollado un proceso para preparar un ánodo de litio funcionalizado mediante reacción con una sal de diazonio, la cual cuando se incorpora a una celda tipo moneda, en particular una celda Li-S tipo moneda, proporciona una mejora tanto del ciclo de vida como de la eficiencia coulombica. Se ha descubierto sorprendentemente que la reducción de una sal de diazonio sobre la superficie del metal litio otorga al ánodo de litio una estabilidad físico-química mejorada que conduce a una mejor eficacia de la batería y una vida útil extendida.

30 Hay varias ventajas que tiene la unión de capas orgánicas al litio mediante la reducción de sales de diazonio sobre otras técnicas/procedimientos existentes propuestos para proteger los ánodos de Li, del crecimiento de dendritas y otros procesos de interacción perjudiciales (por ejemplo, la difusión de polisulfuro hacia el ánodo en baterías Li-S); uno de ellos es sin duda el fuerte carácter del enlace (covalente) establecido entre la capa orgánica inmovilizada y el sustrato de litio, lo cual constituye un medio conveniente para inmovilizar películas covalentes estables sobre litio. Esto parece ser un método de elección para una fuerte unión covalente de cadenas de polímeros a la superficie formando películas ultrafinas (el grosor puede variar desde monocapas hasta micras). Esto confiere al ánodo de litio modificado orgánicamente una estabilidad química, mecánica y térmica superior a la de otros recubrimientos moldeados mediante otros métodos. Por tanto, el resultado es un recubrimiento protector más resistente y duradero, el cual es capaz de resistir las condiciones, a menudo duras, de operaciones de la batería.

35 La reducción de sales de aril diazonio sobre ánodos de litio constituye también un método versátil: una lista casi interminable de sales de diazonio están disponibles, comercialmente o por generación *in situ* a través del derivado de anilina. Esto permite el injerto de un amplio intervalo de moléculas orgánicas, que permite simultáneamente ajustar las propiedades de la superficie de Li. Además de esto, puede usarse una gran variedad de solventes para realizar el injerto de estas capas orgánicas sobre litio (por ejemplo, tolueno, tetrahidrofurano, 3,4-dihidro-2H-pirano, 4-etilmorfolina, 1,4-dioxano), lo cual refuerza la flexibilidad de este método.

40 Esto también es una técnica relativamente simple y eficiente de realizar: esto puede lograrse simplemente de forma espontánea o mediante inducción electroquímica, mediante la aplicación de una etapa potencial, en presencia de reactivos no costosos. Esto rivaliza seriamente con configuraciones más complejas y técnicas costosas usadas hoy en día para realizar la derivatización de la superficie de litio, con el fin de alcanzar los mismos propósitos, es decir, proteger los ánodos de Li de la difusión de polisulfuro en baterías Li-S y otros procesos de interacción perjudiciales (por ejemplo, crecimiento de dendritas).

45 A lo largo de la presente descripción y en las reivindicaciones, se entiende que las expresiones en singular precedidas de los artículos "un" o "el" incluyen también, en una manera amplia, la referencia al plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

50 En el contexto de la presente invención, se entiende que el término "aproximadamente" referido a un valor determinado indica que se acepta una determinada variación para dicho valor, generalmente de +/- 5 %.

55 La descripción en la presente descripción de cualquier aspecto o aspecto de la invención mediante el uso de términos tales como "que comprende", "que tiene", "que incluye" o "que contiene" con referencia a un elemento o elementos se destina a proporcionar soporte para un aspecto o aspecto similar de la invención que "consiste en", "consiste

esencialmente en", o "comprende sustancialmente" ese elemento o elementos particulares, a menos que se establezca de cualquier otra manera o el contexto lo contradiga claramente.

Los intervalos descritos en esta descripción incluyen tanto el límite inferior como el superior de los mismos.

Sustrato de metal litio

Un sustrato de metal litio adecuado para la preparación de ánodos de litio está disponible en forma de chips, por ejemplo, de la compañía MTI. En una modalidad preferida, el sustrato de metal litio tiene forma de chips de alta pureza, normalmente 99,9 %, y de forma, grosor y superficie variables, dependiente del tipo y arquitectura de la celda, en donde se coloca el ánodo, por ejemplo, una celda tipo moneda o celda tipo bolsa.

La sal de diazonio

El ánodo de litio de la presente invención se funcionaliza por medio de una reacción con una sal de diazonio aromático en un solvente seleccionado de tolueno, tetrahidrofurano, 3,4-dihidro-2H-pirano, 4-etilmorfolina y 1,4-dioxano.

Generalmente, la sal de diazonio se prepara a partir de la anilina correspondiente o, en algunos casos, está disponible comercialmente como tal.

En una modalidad preferida, la sal de diazonio se prepara a partir de la anilina correspondiente en presencia de un reactivo nitrosante, por ejemplo, nitritos de alquilo, tales como nitrito de metilo, nitrito de isopropilo, nitrito de *tert*-butilo, nitrito de amilo o nitrito de isoamilo, antes de la reacción con el ánodo de litio, sin necesidad de aislamiento y purificación

En otra modalidad preferida, una vez sintetizada, la sal de diazonio puede aislarse o esta se usa como una sal de diazonio disponible comercialmente. En esa modalidad, la sal de diazonio se disuelve antes de la reacción con el ánodo de litio. En una modalidad preferida, la sal de diazonio se prepara o disuelve en un recipiente y subsecuentemente se introduce en ese recipiente el ánodo de litio para llevar a cabo la funcionalización.

Las sales de diazonio adecuadas para ser usadas en el proceso de la presente solicitud de patente no están limitadas por los sustituyentes presentes en el grupo fenilo y pueden ser, por ejemplo, tetrafluoroborato de 4-nitrobencenodiazonio, tetrafluoroborato de 4-bromobencenodiazonio y tetrafluoroborato de 3,5-diclorofenildiazonio, las cuales están disponibles comercialmente (Sigma-Aldrich), o tetrafluoroborato de 4-propargiloxibencenodiazonio, descrito en Jin y otros, Click Chemistry on Solution-Dispersed Graphene and Monolayer CVD Graphene, Chem. Mat., 2011, 23 (14), 3362-3370. Puede usarse sales de diazonio halogenadas para post-funcionalizar el separador laminado por medio de sustituciones nucleofílicas.

El tetrafluoroborato de 4-propargiloxibencenodiazonio es adecuado para post-funcionalizar el ánodo de litio por medio de química clic como se describe en Jin y otros, *op. cit.*)

Las anilinas adecuadas para usarse en el proceso de la presente solicitud de patente son, por ejemplo, 3,5-bis(trifluorometil)anilina, 4-(heptadecafluorooctil)-anilina y alcohol 4-aminofenético, que están disponibles comercialmente (Sigma-Aldrich).

La transformación de una anilina en su sal de diazonio es un proceso bien conocido descrito en Química Orgánica, tal como, por ejemplo, M. B. Smith, J. March, March's Advanced Organic Chemistry (5ta ed.), John Wiley & Sons, Nueva York, 2001 (ISBN: 0-471-58589-0). En esa reacción, la anilina se trata con ácido nitroso, o la combinación de nitrito de sodio con ácido clorhídrico, la cual produce ácido nitroso, o un compuesto equivalente, tal como nitritos de alquilo, como se describe en F. Csende, Alkyl Nitrites as Valuable Reagents in Organic Synthesis, Mini-Rev. Org. Chem., 2015, 12, 127-148, en un solvente apropiado, preferentemente un solvente desoxigenado.

El anión de la sal de diazonio depende del ácido usado en la reacción de diazotización. Generalmente, el anión es hidrocloreuro, hidrobromuro o tetrafluoroborato.

En una modalidad preferida, la anilina se hace reaccionar con nitrito de *tert*-butilo en un ambiente no acuoso, tal como un solvente desoxigenado seleccionado de tolueno, tetrahidrofurano, 3,4-dihidro-2H-pirano, 4-etilmorfolina y 1,4-dioxano.

En una modalidad preferida, la sal de diazonio se selecciona de un grupo de sales de diazonio que comprende: tetrafluoroborato de 4-nitrobencenodiazonio, tetrafluoroborato de 4-bromobencenodiazonio, tetrafluoroborato de 3,5-diclorofenildiazonio y tetrafluoroborato de 4-propargiloxibencenodiazonio, y de un grupo de sales de diazonio derivadas de un grupo de anilinas que comprende: 3,5-bis(trifluorometil)anilina, 4-(heptadecafluorooctil)anilina y alcohol 4-aminofenético. En una modalidad preferida, el ánodo de litio se funcionaliza usando una sal de diazonio derivada de 3,5-bis(trifluorometil)anilina, 4-(heptadecafluorooctil)anilina y alcohol 4-aminofenético, y con mayor preferencia de 3,5-bis(trifluorometil)anilina.

La reacción de funcionalización.

El proceso para funcionalizar el ánodo de litio comprende la reacción del ánodo de litio con una sal de diazonio aromático.

5

La reacción de funcionalización se lleva a cabo electroquímica o químicamente.

En una modalidad preferida, la reacción se lleva a cabo electroquímicamente.

10

En otra modalidad preferida, la reacción se lleva a cabo químicamente.

La reacción se realiza normalmente a temperatura ambiente, pero se puede llevar a cabo a otras temperaturas, en dependencia de la estabilidad de la sal de diazonio. Preferentemente, la reacción se realiza a temperatura ambiente.

15

La reacción electroquímica de la sal de diazonio se puede llevar a cabo mediante voltamperometría cíclica o mediante el uso de un enfoque de etapa potencial, en la cual se proporciona un mayor grado de control sobre la cantidad de materiales depositados. Se requieren potenciales de reducción muy bajos, típicamente inferiores a 0 V (vs. Li/Li⁺), para lograr la electrorreducción de diazonio, preferentemente el potencial de reducción es -1 V (vs. Li/Li⁺). La generación de un radical sólo requiere potenciales bajos debido al poder sustractor de electrones del grupo diazonio.

20

La funcionalización química del ánodo de litio se lleva a cabo en una solución de la sal de diazonio, ya sea preparada previamente *in situ* del correspondiente compuesto de anilina o simplemente disolviendo una sal de diazonio, que puede prepararse y aislarse, o estar disponible comercialmente, en un solvente seleccionado de tolueno, tetrahidrofurano, 3,4-dihidro-2H-pirano, 4-etilmorfolina y 1,4-dioxano. Preferentemente el solvente se selecciona de tolueno, tetrahidrofurano y 3,4-dihidro-2H-pirano. Generalmente, la reacción finaliza después de 30 min.

25

Después de la reacción, el proceso para preparar el ánodo de litio funcionalizado incluye una etapa de lavado mediante el uso del solvente usado en la funcionalización y solventes adicionales de diferente polaridad, por ejemplo, acetonitrilo y tolueno, para reducir la adsorción de la sal de diazonio en la superficie de litio.

30

El ánodo de litio funcionalizado

Otro aspecto de la invención se refiere al ánodo de litio funcionalizado obtenible por medio de proceso de la invención.

35

El ánodo de litio funcionalizado comprende un grupo orgánico derivado de una sal de diazonio aromático unida al litio, opcionalmente sustituida por grupos funcionales.

40

En una modalidad preferida, el ánodo de litio comprende un grupo fenilo sustituido unido a la superficie del litio, con mayor preferencia el grupo fenilo deriva de sales de diazonio seleccionadas del grupo que comprende: tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio, tetrafluoroborato de 4-bromobenzenodiazonio, tetrafluoroborato de 3,5-diclorofenildiazonio y tetrafluoroborato de 4-propargiloxibencenodiazonio, o a partir de sales de diazonio obtenidas a partir de anilinas seleccionadas del grupo que comprende: 3,5-bis(trifluorometil)anilina, 4-(heptadecafluorooctil)anilina y alcohol 4-aminofenétílico.

45

Por lo tanto, el grupo fenilo unido a la superficie del ánodo de litio se selecciona preferentemente del grupo que comprende: 4-nitrofenilo, 4-bromofenilo, 3,5-diclorofenilo, 4-propargiloxifenilo, 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, 4-(heptadecafluorooctil)fenilo, alcohol 4-fenétílico y 3-(metiltio)fenilo. En una modalidad preferida, el grupo fenilo sustituido se selecciona del grupo 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, grupo 4-(heptadecafluorooctilo) y alcohol 4-fenétílico, y con mayor preferencia es el grupo 3,5-bis(trifluorometil)fenilo.

50

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) confirma que la funcionalización tiene lugar sobre la superficie del ánodo de litio. La funcionalización es el resultado de un enlace de carácter covalente entre la superficie del litio y el grupo fenilo resultante de la dediazonación homolítica del catión diazonio de la sal de diazonio. Esta funcionalización se mantiene incluso después del lavado ultrasónico con diferentes solventes, lo que confirma la resistencia y la estabilidad de la unión.

55

Celdas tipo moneda y dispositivos electrónicos.

60

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de ese ánodo de litio funcionalizado en celdas Li-S tipo moneda, celdas de iones de Li y celdas Li-O₂.

El ánodo de litio funcionalizado es adecuado para incorporarse a celdas tipo moneda Li-S, celdas de iones de Li y celdas Li-O₂. En una modalidad preferida, este se usa en celdas Li-S tipo moneda.

65

Una celda Li-S tipo moneda, tal como por ejemplo la celda tipo moneda tipo CR2016, usualmente contiene los siguientes elementos:

- 1) Tapa de acero inoxidable
- 2) Ánodo de metal litio
- 3) Separador
- 4) Cátodo de carbono-azufre
- 5) Espaciador de acero inoxidable
- 6) Tapa de acero inoxidable

como se muestra en la Figura 1.

Además, la celda tipo moneda comprende un electrolito. En una modalidad preferida, el electrolito consiste de una combinación de 1,2-dimetoxietano (DME), 1,3-dioxolano (DOL), sal de litio de bis(trifluorometilsulfonilamina), LiTFSI y LiNO_3 .

Otros electrolitos basados en soluciones de sales de litio como el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), perclorato de litio (LiClO_4), LiCF_3SO_3 y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) en solventes no acuosos como TEGDME, 1,2-dimetoxietano (DME), 1,3-dioxolano (DOL), diglima (DG), carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de propileno (PC), éter 2-etoxietilo (EEE), triglima, éter dimetílico de polietilenglicol (PEGDME) y mezclas de estos también se pueden usar. También ha sido informado el uso de electrolitos de líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL), por ejemplo, bis(perfluoroetilsulfonil)imida (EMImTFSI) o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMImPF_6), como aditivo en electrolitos líquidos, tal como por ejemplo LiCF_3SO_3 0,5 M o LiPF_6 0,5 M en solvente DME/DOL.

Como se muestra en el Ejemplo 10 y en las Figuras 2 y 3, el ánodo de litio funcionalizado de acuerdo con la invención muestra una mejora tanto del ciclo de vida como de la eficiencia coulombica en celdas tipo moneda debido a un menor consumo de electrolitos, en donde se retarda el desplazamiento de polisulfuros, lo cual es el resultado de la estabilidad mejorada de la interfase de litio proporcionada por la funcionalización por medio de una reducción de diazonio.

Por lo tanto, las ventajas del ánodo de litio funcionalizado de la presente solicitud de patente sobre los ánodos de litio de la técnica anterior son claras.

Otro aspecto de la invención se refiere a una celda Li-S tipo moneda, una celda de iones de Li o una celda de Li-O_2 que comprende ese ánodo de litio, preferentemente una celda Li-S de tipo moneda.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de esa celda Li-S de tipo moneda, celda de iones Li o celda de Li-O_2 en un dispositivo electrónico, preferentemente el uso de esa celda Li-S de tipo moneda.

Otro aspecto de la invención se refiere a un dispositivo electrónico que comprende una celda Li-S de tipo moneda, una celda de iones de Li o una celda de Li-O_2 preferentemente una celda Li-S de tipo moneda.

Los dispositivos electrónicos comunes que contienen celdas tipo moneda son, por ejemplo, relojes eléctricos de pulsera, tanto digitales como analógicos, energía de respaldo para relojes en tiempo real de ordenadores personales, punteros láser, pequeñas linternas LED, velas solares/eléctricas, luces LED delanteras o traseras de bicicletas, ordenadores de bolsillo, audífonos, juguetes electrónicos, monitores de frecuencia cardíaca, termómetros digitales o altímetros digitales.

Ejemplos

Ejemplo 1: Funcionalización química de un ánodo de litio

Dentro de una guanteras, chips de litio (aprox. $1,5 \text{ cm}^2$, correspondiente a 44 mg) se limpiaron en *n*-pentano (3 min) y se secaron. Posteriormente, se preparó una solución de sal de 3,5-bis(trifluorometil)diazonio (10 mM) mediante disolución de 3,5-bis(trifluorometil)anilina en tolueno seco. Se adicionó un exceso de nitrito de *tert*-butilo con respecto a la sal de diazonio (30 mM) y la solución se agitó durante 30 min. Después, se introdujeron chips de litio en la solución de diazonio y se agitó durante 30 min. Finalmente, los chips se lavaron con tolueno, solvente en el cual se llevó a cabo la funcionalización, y acetonitrilo, y se secaron.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X confirmó que la funcionalización tuvo lugar sobre la superficie del litio por la presencia de un fuerte pico atribuido a la energía de unión del F 1s. Este pico no se observó en el espectro que corresponde al ánodo de litio no funcionalizado.

Ejemplos 2 - 9: Funcionalización química y electroquímica de un ánodo de litio

Los ánodos funcionalizados se prepararon de acuerdo con un diseño factorial 2^3 , de acuerdo con los factores que se muestran en la Tabla I:

TABLA I

Factor	Nivel -	Nivel +
Precursor del diazonio	alcohol 4-aminofenético	(4-heptadecafluorooctil)anilina
Proceso	Químico	Electroquímico
Temperatura	RT	50° C

Los experimentos se realizaron de acuerdo con el esquema mostrado en la Tabla II:

TABLA II

Ejemplo	Precursor del diazonio	Proceso	Temperatura
2	alcohol 4-aminofenético	Químico	RT
3	(4-heptadecafluorooctil)anilina	Químico	RT
4	alcohol 4-aminofenético	Electroquímico	RT
5	(4-heptadecafluorooctil)anilina	Electroquímico	RT
6	alcohol 4-aminofenético	Químico	50° C
7	(4-heptadecafluorooctil)anilina	Químico	50° C
8	alcohol 4-aminofenético	Electroquímico	50° C
9	(4-heptadecafluorooctil)anilina	Electroquímico	50° C

Las reacciones con alcohol 4-aminofenético (119 mg) como precursor de la sal de diazonio se llevaron a cabo mediante el uso de tetrahidrofurano (THF) anhidro como solvente.

Reacciones con (4-heptadecafluorooctil)anilina (409 mg) como precursor de la sal de diazonio y 3,4-dihidro-2H-pirano anhidro como solvente.

La funcionalización química se llevó a cabo siguiendo un procedimiento sustancialmente análogo descrito en el Ejemplo 1.

Los chips de litio se limpiaron en *n*-pentano (3 min) y se secaron. La funcionalización electroquímica se realizó mediante la introducción de los chips de litio en la solución de sal de diazonio (previamente agitada por 30 min), y aplicación de un potencial de -1 V (vs. Li/Li⁺) durante 30 min. Los chips de litio fueron el electrodo de trabajo, el alambre de Pt fue el contraelectrodo y el alambre de litio fue el electrodo de referencia.

Finalmente, los chips de Li se enjuagaron con THF o 3,4-dihidro-2H-pirano, en dependencia de precursor de la sal de diazonio, y dos solventes más de diferente polaridad (tolueno y acetonitrilo) para reducir la adsorción de la sal de diazonio sobre la superficie de Li.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X confirmó que la funcionalización tuvo lugar sobre la superficie del litio en todas las cuatro muestras.

En el caso de la funcionalización con alcohol 4-aminofenético (Ejemplos 2, 4, 6 y 8), las principales diferencias en comparación con el ánodo de litio no funcionalizado fueron:

- Un exceso (en %) de C1sII (BE=287ev) atribuido a entornos C-O.
- Un exceso (en %) de O1sII (BE = 534ev) (hombro en el lado de alta energía de enlace del pico O1s) se atribuye a la presencia de grupos OH.
- Una relación C1sII (CO)/O1sII (OH) $\approx$ 1 (de acuerdo con la relación C/OH en el enlace COH) en oposición a 3,8 en el Li prístino.

En el caso de la funcionalización con (4-heptadecafluorooctil)anilina (Ejemplos 3, 5, 7 y 9), las principales diferencias en comparación con el ánodo de litio no funcionalizado fueron:

- Un exceso (en %) de F1 (687ev) y (690 eV) que se atribuye al enlace flúor carbono F-C.
- Un exceso (en %) de C1 (293 eV) correspondiente a C-F.

Ejemplo 10: Prueba galvanostática de la batería Li/S que contiene un ánodo de litio funcionalizado

La prueba galvanostática de un ánodo de litio funcionalizado, preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, y un ánodo de litio no funcionalizado se llevó a cabo en una batería Li/S (celda Tipo-CR2016 de tipo moneda) que contiene los siguientes elementos:

- 1) Tapa de acero inoxidable (20 mm de diámetro, 1,6 mm de grosor)
- 2) Ánodo de metal litio (chip de litio 99,9 %, 15,6 mm de diámetro, 0,25 mm de grosor)
- 3) Separador (Celgard®2500)

4) Un cátodo basado en azufre/carbono de $2,5 \text{ mAh.cm}^{-2}$, que contiene 70 % de azufre, 15 % de carbón Negro Ketjen y 15 % de PEO.

5) Espaciador de acero inoxidable (2 discos: 16,7 mm de diámetro, 1 mm y 0,2 mm de grosor respectivamente)

6) Tapa de acero inoxidable (20 mm de diámetro, 1,6 mm de grosor) como se muestra en la Figura 1.

5 El separador se sumergió en un electrolito basado en éter, esto es, dimetoxietano:dioxolano 1:1 (v/v), LiTFSI 1 M, LiNO_3 0,2 M.

10 Las celdas se ciclaron entre 1,9 y 2,6 V a C/5, sin ninguna profundidad de descarga (DOD)/limitación de capacidad. Fue usada 1300 mA/g como 1C.

15 Se registró y representó la eficiencia coulombica de ambos ánodos de litio versus el número de ciclos. Los resultados se muestran en la Figura 2. Se observó una mejor eficiencia coulombica para el ánodo de litio funcionalizado (Δ) en comparación con el ánodo de litio no funcionalizado (O). En realidad, puede observarse que la eficiencia coulombica permanece mayor para la celda que contiene el ánodo de litio funcionalizado, que indica un menor consumo de electrolitos

20 Se registró y representó la capacidad de descarga de ambos ánodos de litio versus el número de ciclos. Los resultados se muestran en la Figura 3. Se observó que los valores de capacidad observados son muy similares hasta 120 ciclos para ambas celdas. Posteriormente, aunque se observa una caída progresiva para todos los casos, se evidencia el mejor rendimiento de la celda que contiene el ánodo de litio funcionalizado (Δ), que presenta mayores valores de capacidad de descarga, así como también una mejor eficiencia coulombica (Figura 2). Así, se observó un mejor rendimiento del ánodo de litio funcionalizado (Δ) en comparación con el ánodo de litio no funcionalizado (O) cuando aumenta el número de ciclos.

25 El ánodo de litio funcionalizado de acuerdo con la invención mostró una mejora tanto del ciclo de vida como de la eficiencia coulombica en celdas tipo moneda debido al menor consumo de electrolitos, en donde se retarda el desplazamiento de polisulfuros, lo cual es el resultado de la estabilidad mejorada de la interfase de litio proporcionada por la funcionalización por medio de una reducción de diazonio.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un ánodo de litio funcionalizado, caracterizado porque comprende poner en contacto un sustrato de metal litio con una sal de diazonio aromático en un solvente seleccionado de tolueno, tetrahidrofurano, 3,4-dihidro-2H-pirano, 4-etilmorfolina y 1,4-dioxano, en donde la funcionalización tiene lugar en la superficie del sustrato de metal litio.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el sustrato de metal litio tiene forma de chips.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la sal de diazonio se prepara a partir de la anilina correspondiente antes de la reacción con el ánodo de litio.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sal de diazonio se disuelve antes de la reacción con el ánodo de litio.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, caracterizado porque la sal de diazonio se prepara o disuelve en un recipiente y subsecuentemente se introduce en ese recipiente el ánodo de litio para llevar a cabo la funcionalización.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sal de diazonio se selecciona de un grupo de sales de diazonio que comprende: tetrafluoroborato de 4-nitrobencenodiazonio, tetrafluoroborato de 4-bromobencenodiazonio, tetrafluoroborato de 3,5-diclorofenildiazonio y tetrafluoroborato de 4-propargiloxibencenodiazonio, y de un grupo de sales de diazonio derivadas de un grupo de anilinas que comprende: 3,5-bis(trifluorometil)anilina, 4-(heptadecafluorooctil)anilina y alcohol 4-aminofenetílico.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción de funcionalización se lleva a cabo electroquímica o químicamente.
8. Un ánodo de litio funcionalizado obtenible por medio del proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. El ánodo de litio funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque comprende un grupo orgánico derivado de una sal de diazonio aromático unida al litio, opcionalmente sustituida por grupos funcionales, en donde la funcionalización tiene lugar en la superficie del sustrato de metal litio.
10. El ánodo de litio funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque comprende un grupo fenilo sustituido unido a la superficie del litio.
11. El ánodo de litio funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el grupo fenilo unido a la superficie del ánodo de litio se selecciona del grupo que comprende: 4-nitrofenilo, 4-bromofenilo, 3,5-diclorofenilo, 4-propargiloxifenilo, 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, 4-(heptadecafluorooctil)fenilo, alcohol 4-fenetílico y 3-(metiltio)fenilo.
12. El uso del ánodo de litio funcionalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 en celdas Li-S tipo moneda, celdas de iones de Li y celdas Li-O₂.
13. Una celda tipo moneda seleccionada de celda Li-S tipo moneda, celda de iones de litio o celda Li-O₂ que comprende un ánodo de litio funcionalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.
14. El uso de la celda tipo moneda de acuerdo con la reivindicación 13 en un dispositivo electrónico.
15. Un dispositivo electrónico que comprende la celda tipo moneda de acuerdo con la reivindicación 13.

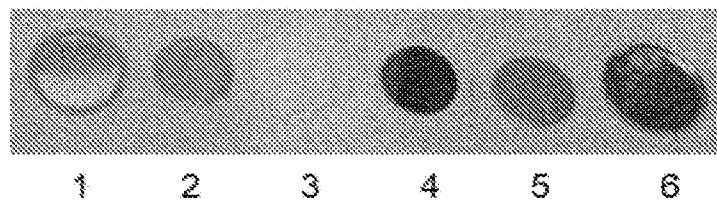


Figura 1

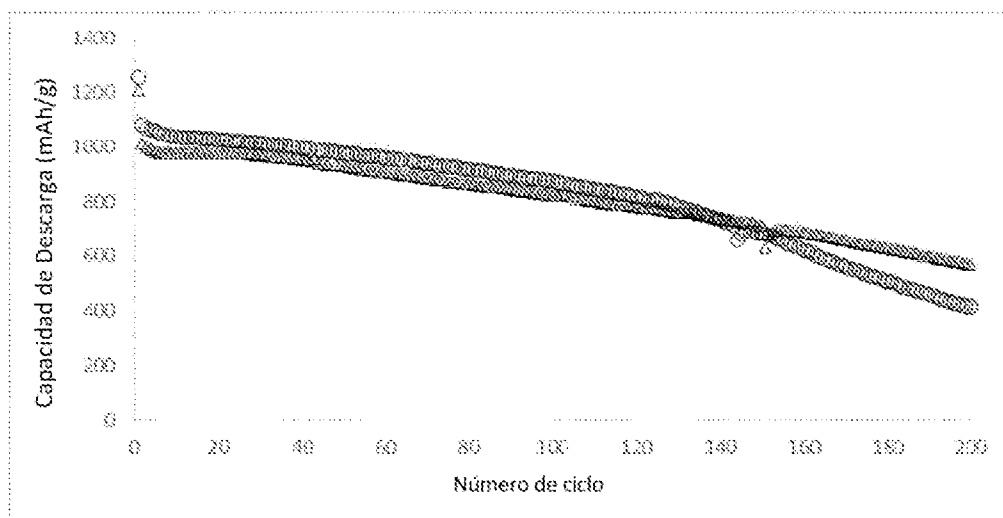


Figura 2

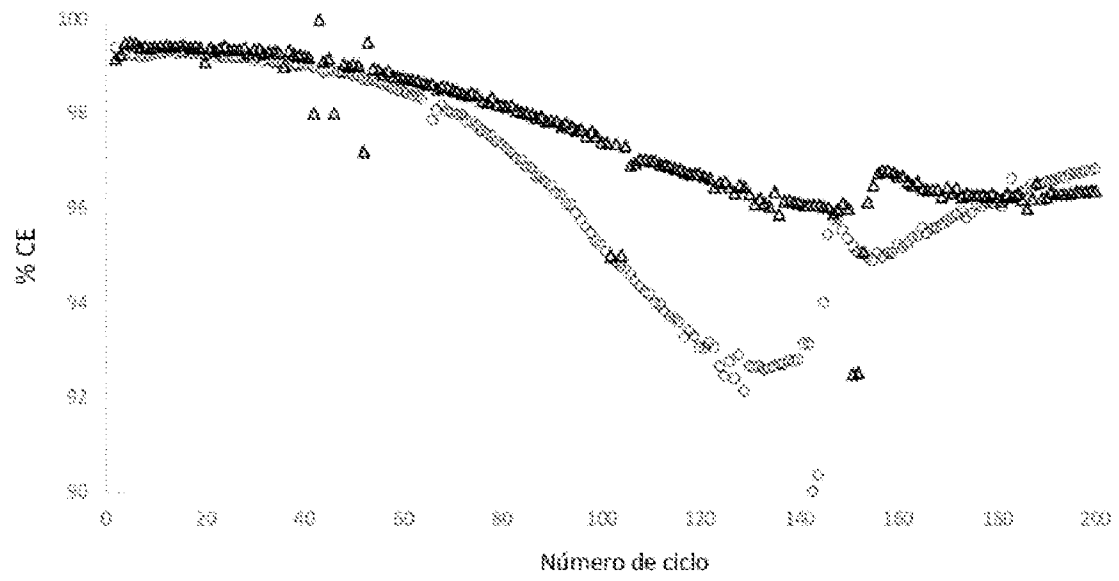


Figura 3